

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PRIMJENA ULTRAZVUKA VISOKOG INTENZITETA PRI
DOBIVANJU MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE
ZAVRŠNI RAD

ANA-MARIA ŠUNJIĆ

Matični broj: 879

Split, listopad 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER: KEMIJSKO INŽENJERSTVO

PRIMJENA ULTRAZVUKA VISOKOG INTENZITETA PRI

DOBIVANJU MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE

ZAVRŠNI RAD

ANA-MARIA ŠUNJIĆ

Matični broj: 879

Split, listopad 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

APPLICATION OF HIGH INTENSITY ULTRASOUND FOR
OBTAINING MAGNESIUM HYDROXIDE FROM SEAWATER
BACHELOR THESIS

ANA-MARIA ŠUNJIĆ

Parent number: 879

Split, October 2018

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj dana 29. studenog 2017.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor

Pomoć pri izradi: dr. sc. Jelena Jakić

PRIMJENA ULTRAZVUKA VISOKOG INTENZITETA PRI DOBIVANJU MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE

Ana-Maria Šunjić, 879

Sažetak:

Talog magnezijeva hidroksida koji se dobiva iz morske vode uz dodatak 80% od stehiometrijski potrebne količine dolomitnog vapna kao taložnog sredstva je velike čistoće, te se kao takav može koristiti u različiti svrhe. Primjenjuje se u raznim tehnologijama kao i u nanotehnologiji. Svrha rada je dobiti magnezijev hidroksid veličine čestica nanometara uz primjenu ultrazvuka visokog intenziteta. Istaloženi magnezijev hidroksid karakteriziran je s TG/DTG i SEM analizom. TG/DTG krivulje izvedene su radi ispitivanja toplinske stabilnosti pripremljenih čestica magnezijeva hidroksida. Gubitak mase uzoraka započinje pri 244,94 °C i završava pri 481,31 °C, s gubitkom mase od 27,090%, što je neznatno niže od teorijskog gubitka mase od 30,89%. Rezultati ukazuju na nastanak aglomerata (veličine μm) u kojima se nalaze čestice magnezijeva hidroksida veličine od 130-250 nm.

Ključne riječi: magnezijev hidroksid, nestehiometrijsko taloženje, ultrazvuk, nanočestice

Rad sadrži: 31 stranicu, 10 slika, 4 tablice, 11 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Vanja Martinac – predsjednik
2. prof. dr. sc. Pero Dabić – član
3. izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor – član – mentor

Datum obrane: 01.10.2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 03 (November 29th 2017)

Mentor: Ph. D. Miroslav Labor, associate prof.

Technical assistance: Ph. D. Jelena Jakić

APPLICATION OF HIGH INTENSITY ULTRASOUND FOR OBTAINING MAGNESIUM HYDROXIDE FROM SEAWATER

Ana-Maria Šunjić, 879

Abstract:

The magnesium hydroxide precipitate obtained from seawater by substoichiometric precipitation, with the addition of 80% of the stoichiometrically required quantity of dolomite lime as the precipitation agent, has high purity and therefore it can be used for various purposes.

There are numerous applications in different technologies as well as in nanotechnology.

The purpose of the paper is to obtain magnesium hydroxide, with nm particle size, by using the high intensity ultrasound. The precipitated magnesium hydroxide was characterized by TG/DTG and SEM analysis. TG/DTG curves are performed to investigate the thermal stability of the prepared magnesium hydroxide particles. A weight loss stage of samples begins at 244.94 °C and ends at 481.31 °C, with 27.090% weight loss, which is slight lower than the theoretical weight loss of 30.89%. The results indicate the formation of agglomerates (size μm) in which particles of magnesium hydroxide are in the range of 130-250 nm.

Keywords: magnesium hydroxide, substoichiometric precipitation, ultrasound, nanoparticles

Thesis contains: 31 pages, 10 figures, 4 tables, 11 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Vanja Martinac, full prof. – chairperson
2. Ph. D. Pero Dabić, full prof. – member
3. Ph. D. Miroslav Labor, associate prof. – supervisor

Defence date: September 1st 2018.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Završni rad je izrađen u Zavodu za termodinamiku Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu
pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Miroslava Labora, u razdoblju od srpnja do rujna
2018. godine.*

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Miroslavu Laboru i dr. sc. Jeleni Jakić na pruženoj pomoći pri izradi ovog završnog rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Izvršiti nestehiometrijsko taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode uz dodatak 80% od stehiometrijski potrebne količine dolomitnog vapna kao taložnog sredstva.

Talog isprati 5 puta destiliranom vodom u postupku dekantacije.

Nakon zadnjeg ispiranja u suspenziju magnezijeva hidroksida uroniti sondu ultrazvučnog generatora u svrhu dobivanja nanočestica.

Uvjeti rada ultrazvučnog generatora: amplituda = 50%, vrijeme = 1h, snaga = 96 W.

Pripremiti uzorak magnezijeva hidroksida bez uporabe ultrazvuka.

Izvršiti kemijsku, TG/DTG i SEM analizu dobivenog praha magnezijeva hidroksida.

SAŽETAK

Talog magnezijeva hidroksida koji se dobiva iz morske vode uz dodatak 80% od stehiometrijski potrebne količine dolomitnog vapna kao taložnog sredstva je velike čistoće, te se kao takav može koristiti u različiti svrhe. Primjenjuje se u raznim tehnologijama kao i u nanotehnologiji.

Svrha rada je dobiti magnezijev hidroksid veličine čestica nm uz primjenu ultrazvuka visokog intenziteta.

Istaloženi magnezijev hidroksid karakteriziran je s TG/DTG i SEM analizom. TG/DTG krivulje izvedene su radi ispitivanja toplinske stabilnosti pripremljenih čestica magnezijeva hidroksida. Gubitak mase uzoraka započinje pri 244,94 °C i završava pri 481,31 °C, s gubitkom mase od 27,090%, što je neznatno niže od teorijskog gubitka mase od 30,89%. Rezultati ukazuju na nastanak aglomerata (veličine μm) u kojima se nalaze čestice magnezijeva hidroksida veličine od 130-250 nm.

SUMMARY

The magnesium hydroxide precipitate obtained from seawater by substoichiometric precipitation, with the addition of 80% of the stoichiometrically required quantity of dolomite lime as the precipitation agent, has high purity and therefore it can be used for various purposes.

There are numerous applications in different technologies as well as in nanotechnology. The purpose of the paper is to obtain magnesium hydroxide, with nm particle size, by using the high intensity ultrasound. The precipitated magnesium hydroxide was characterized by TG/DTG and SEM analysis. TG/DTG curves are performed to investigate the thermal stability of the prepared magnesium hydroxide particles. A weight loss stage of samples begins at 244.94 °C and ends at 481.31 °C, with 27.090% weight loss, which is slight lower than the theoretical weight loss of 30.89%. The results indicate the formation of agglomerates (size μm) in which particles of magnesium hydroxide are in the range of 130-250 nm.

SADRŽAJ

UVOD	1
1.OPĆI DIO	2
1.1. TEHNOLOŠKI PROCES DOBIVANJA MAGNEZIJEVA	
HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE	2
1.1.1. Predobrada morske vode	2
1.1.2. Taloženje magnezijeva hidroksida	3
1.1.3. Sedimentacija magnezijeva hidroksida	4
1.1.4. Neutralizacija otpadne morske vode	5
1.1.5. Obrada taloga magnezijeva hidroksida	5
1.2. NANOTEHNOLOGIJA	6
2. EKSPERIMENTALNI DIO	8
2.1. ANALIZA MORSKE VODE	8
2.1.1. Određivanje kalcija u morskoj vodi	8
2.1.2. Određivanje magnezija u morskoj vodi	9
2.1.3. Određivanje slobodnog CO ₂ u morskoj vodi	10
2.1.4. Određivanje bora u morskoj vodi.....	11
2.1.4.1. Princip rada pH-metra SevenCompact™ S220	13
2.2. DOBIVANJE MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE	
DOLOMITNIM VAPNOM	14
2.2.1. Izvedba eksperimenta	14
2.2.1.1. Predobrada morske vode	14
2.2.1.2. Priprema dolomitnog vapna za taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode	15
2.2.1.3. Izračunavanje mase dolomitnog vapna za taloženje magnezijeva ... hidroksida iz morske vode.....	16
2.2.1.4. Reakcijsko taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode dolomitnim vapnom.....	18
2.2.1.5. Dobivanje nanočestica taloga magnezijeva hidroksida	19
2.3. KARAKTERIZACIJA PRAHA MAHNEZIJEVA HIDROKSIDA	20
2.3.1. Određivanje kemijskog sastava praha	20

2.3.2. TG/DTG analiza praha magnezijeva hidroksida	20
2.3.3. SEM analiza praha magnezijeva hidroksida	23
3. RASPRAVA	28
4. ZAKLJUČCI	30
5. LITERATURA	31

UVOD

Nanotehnologija kao znanost temelji se na spoznaji da čestice materijala veličine manje od 100 nm imaju drugačija svojstva od makročestica istog materijala i time pružaju mogućnost razvoja materijala poboljšanih svojstava u elektronici, optoelektronici, strojarstvu, kemijskom inženjerstvu, mikrobiološkim i biomedicinskim područjima.

Nanostrukturirani materijali se ponašaju bitno različito od današnjih mikrostrukturiranih. Tako npr. mnogo sitnija zrna u strukturi rezultiraju većom gustoćom, nekoliko puta višim vrijednostima mehaničkih svojstava (čvrstoća, tvrdoća i sl.) kao i neočekivanim kombinacijama drugih svojstava.

Magnezijev hidroksid nano veličine je važan kemijski materijal koji se može upotrijebiti u različite svrhe: kao sredstvo za neutralizaciju otpadnih voda, sredstvo za desulfuriranje dimnih plinova, kao aditiv za očuvanje hrane te kao punilo u polimernim materijalima. Područje polimernih nanokompozita u zadnjih 20-tak godina izuzetno se brzo razvija. Ovisno o vrsti nanopunila moguće je znatno poboljšati svojstva polimernog materijala primjerice mehanička ili toplinska, poboljšati dimenzijsku i toplinsku stabilnost, održati optičku prozirnost polimera te smanjiti gorivost.

Cilj ovog završnog rada bio je pripremiti prah magnezijeva hidroksida dimenzija reda veličine nanočestica. Karakterizacija uzoraka magnezijeva hidroksida izvršena je TG/DTG i SEM analizom.

1. OPĆI DIO

1.1. TEHNOLOŠKI PROCES DOBIVANJA MAGNEZIJEVA OKSIDA IZ MORSKE VODE

U tehnološkom procesu¹⁻⁴ proizvodnje magnezijevog oksida iz morske vode razlikuje se nekoliko faza:

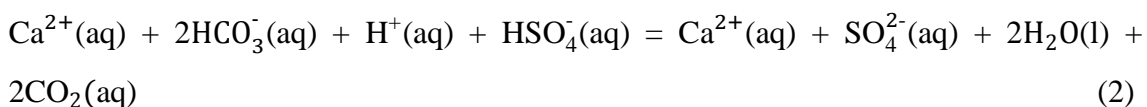
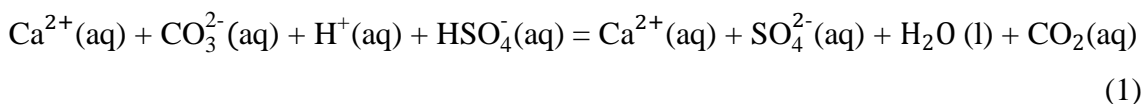
- predobrada morske vode,
- taloženje magnezijeva hidroksida,
- sedimentacija magnezijeva hidroksida,
- dekantacija magnezijeva hidroksida i
- obrada taloga magnezijeva hidroksida.

1.1.1. Predobrada morske vode

Pod predobradom morske vode podrazumijevaju se sljedeće faze:

- uklanjanje krutih onečišćenja prolaskom morske vode kroz sita,
- uklanjanje pijeska pomoću filtera i mikroorganizama pomoću sterilizatora,
- kloriranje morske vode da se spriječi obraštaji začepljenje cjevovoda (rast morske flore i faune),
- dekarbonizacija morske vode, tj. uklanjanje karbonatnih (CO_3^{2-}) i hidrogenkarbonatnih (HCO_3^-) iona pomoću sulfatne kiseline i
- bistrenje, odnosno hidroobrada gdje se uklanjaju suspendirane čvrste čestice (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2).

Dodatkom sulfatne kiseline do $\text{pH} = 3,8 - 4,0$ razlažu se karbonatni i hidrogenkarbonatni ioni prema sljedećim reakcijama:



CO₂ koji se oslobađa reakcijama (1) i (2) ostaje otopljen u morskoj vodi i uzrokuje onečišćenje magnezijeva hidroksida prema reakciji:

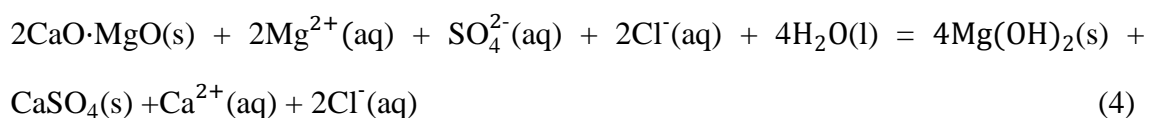


Stoga se CO₂ odstranjuje propuhivanjem zakiseljene morske vode kroz desorpcijski toranj u protustruji s komprimiranim zrakom ili nekim inertnim plinom (Ar, N₂). Struja zraka (inertnog plina) raspršuje kapljice morske vode i odnosi CO₂ u atmosferu, a morska voda izlazi na dnu kolone i ide dalje u proces.

1.1.2. Taloženje magnezijeva hidroksida

Taloženje magnezijeva hidroksida je tzv. reakcijsko taloženje: nastajanje magnezijeva hidroksida uslijed kemijske reakcije između magnezijevih iona prisutnih u morskoj vodi i dodanog taložnog sredstva (vapna iz vapnenca ili dolomitnog vapna). Količina dodanog taložnog sredstva može biti manja od stehiometrijske i u tom slučaju se govori o “nestehiometrijskom taloženju”. Obično se dodaje 80% taložnog sredstva. Ovakvim načinom taloženja dolazi do povećavanja brzine sedimentacije magnezijeva hidroksida, jer se smanjuje njegova koagulacijska stabilnost. Taloženje se može obaviti i uz višak taložnog sredstva (uobičajno je 20% više) pa se u tom slučaju govori o “prestehiometrijskom taloženju”.

Upotrebom dolomitnog vapna kao taložnog sredstva, kemijska reakcija je sljedeća:



Mehanizam nastajanja taloga magnezijeva hidroksida se dijeli u 2 faze koje su određene koncentracijama Mg²⁺ i Ca²⁺ iona:

- otapanje kalcijeva hidroksida i
- nastajanje magnezijeva hidroksida.

Ukupna brzina nastajanja taloga ovisi o najsporijoj fazi procesa, a ispitivanja su pokazala da ista opada s porastom veličine čestica korištenog dolomitnog vapna, tj. brzina taloženja je ograničena brzinom otapanja taložnog sredstva.

Za odabrano taložno sredstvo bitna je njegova kemijska kakvoća. Prema N. Heasmanu² gornja granica onečišćenja u dolomitu iznosi 0,2 mas.% SiO₂, 0,1 mas.% Al₂O₃ i 0,1 mas.% Fe₂O₃.

1.1.3. Sedimentacija magnezijeva hidroksida

Proces¹ sedimentacije magnezijevog hidroksida je najosjetljivija faza tehnološkog procesa proizvodnje. Sedimentacija je tehnološka operacija koja se temelji na zakonitostima kretanja čestica kroz fluid pod utjecajem sile gravitacije. Proces se odvija u taložnicima. Pošto se vrši pri uvjetima laminarnog strujanja, može se primijeniti Stokesov zakon:

$$v = \frac{g \cdot d_s^2 \cdot (\rho_s - \rho_l)}{18 \cdot \mu} \quad (5)$$

gdje je:

v – brzina sedimentacije, m s⁻¹

g – gravitacijsko ubrzanje, m s⁻²

d_s – promjer čestice, m

ρ_s – gustoća čestice, kg m⁻³

ρ_l – gustoća kapljevine, kg m⁻³

μ – viskoznost, Pa s

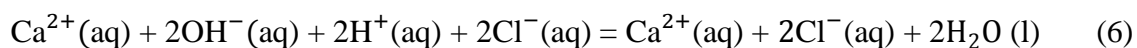
Razlog zašto je sedimentacija najsporiji proces je u tome što se na talog magnezijeva hidroksida veže veliki broj molekula vode pa je brzina sedimentacija jako mala. Osim toga, radi se o koloidnom sustavu (čvrsto - kapljevito) kojeg karakterizira kinetička (sedimentacijska) i koagulacijska (agregacijska) stabilnost. Kinetička stabilnost je funkcija stupnja disperzije i povećava se smanjenjem veličine čestica. Što su čestice manje to je Brownovo gibanje jače izraženo i ne dolazi ili jako slabo dolazi do sedimentacije pod utjecajem sile gravitacije. Koagulacijska stabilnost je funkcija

elektrokinetičkog (ζ) potencijala. Što je elektrokinetički potencijal manji to čestice brže sedimentiraju uslijed svoje povećane nestabilnosti.

Za poboljšavanje sedimentacije potrebno je otopinu konstantno miješati i dodavati optimalnu količinu flokulanta. Flokulanti su sintetički, linearni, dugolančani polimeri koji su topljivi u vodi. Velike su molekularne mase, građeni na osnovi poli(akril-amida) te duž svog lanca posjeduju više električnih naboja. Oni neutraliziraju ζ - potencijal te omogućuju okrupnjavanje čestica, zbog čega raste i brzina padanja čestica ($v \sim d_s^2$).

1.1.4. Neutralizacija otpadne morske vode

Tijekom sedimentacije preko taložnika se prelijeva otpadna morska voda koja se prije vraćanja u more neutralizira dodatkom konc. kloridne kiseline prema reakciji:



Neutralizacija se obavlja do postizanja pH vrijednosti oko (8,0 - 8,2), što odgovara pH vrijednosti morske vode. Pri nestehiometrijskom 80%-tnom taloženju potrebna je znatno manja količina kloridne kiseline koja iznosi 1,1 g konc. HCl / kg MgO.⁵

1.1.5. Obrada taloga magnezijeva hidroksida

Talog magnezijeva hidroksida obrađuje se na različite načine, ovisno o konačnoj namjeni. Ukoliko je svrha dobiti vatrostalni magnezijev oksid, talog magnezijeva hidroksida se žari pri 950 °C pri čemu nastaje „kaustični magnezijev oksid“, koji procesom sinteriranja pri visokim temperaturama prelazi u vatrostalni magnezijev oksid. Ukoliko se želi dobiti metalni magnezij talog magnezijeva hidroksida prevodi se u bezvodni magnezijev klorid i podvrgava procesu elektrolize.

U svrhu dobivanja nanočestica talog magnezijeva hidroksida tretira se primjenom ultrazvuka visokog intenziteta. Ultrazvučni uređaji velike snage najčešće djeluju u području frekvencija 20 kHz do 100 kHz. Imaju široku primjenu u području biologije, medicine, kemije i inženjerstva. Mogu se koristiti za raspad i homogenizaciju tekućina, dispergiranje aglomerata, uklanjanje plinova iz kapljevina, ubrzavanje kemijskih reakcija, čišćenje ravnih podloga itd. Princip rada ultrazvuka velike snage temelji se na pretvaranju električne energije u ultrazvuk velike snage s visokim amplitudama.

Generator visoke frekvencije (HF-generator) prevodi frekvenciju električne energije od 50/60 Hz u visoku frekvenciju od 20 kHz. On služi kao mehanički pretvornik te prenosi oscilacije na sonde uronjene u uzorak. Zbog navedenog i vrh sonde tako vibrira na frekvenciji 20 kHz s vrlo visokom amplitudom.

Dobiveni talog magnezijeva hidroksida nakon tretiranja s ultrazvukom suši se u sušioniku pri 105 °C.

1.2. NANOTEHNOLOGIJA

Riječ „nano“ („patuljak“) - označava milijarditi dio osnovne jedinice (10^{-9} metra), unutar koje duljine se može poredati oko 5 atoma, po prvi puta se pojavljuje u svijetu znanosti 1959. godine tijekom predavanja fizičara Richarda Feynmana s temom „Ima mnoštvo mjesta na dnu”.⁶ Prema R. Bookeru i E. Boysenu⁷ pojam „nanotehnologije“ u širem smislu uključuje istraživanje i razvoj tehnologija i novih svojstava struktura s dimenzijama na nanoskali (1-100 nm). Pojam nanotehnologija se temelji na spoznaji da čestice materijala veličine ispod 100 nm imaju drugačija svojstva od makročestica istog materijala te izgrađuju nanomaterijale novih svojstava. Najveće količine nanočestica koriste se u proizvodnji kompozitnih materijala kao punilo i ojačavalo.⁸

Područje nanotehnike⁹ može se podijeliti na tri dijela:

- Prvoj skupini pripadaju nanomaterijali – to su jednokomponentni ili višekomponentni materijali kod kojih je barem jedna dimenzija komponente u rasponu između 0,1 i 100 nm (nanočestice, nanovlakna i nanocjevčice, nanokompoziti i nanostrukturirane površine)
- Drugu skupinu čine nanoalati (alati i tehnike za sintezu nanomaterijala)
- Treći dio pripada nanouređajima (naprave na nanoskali važne u mikroelektronici i optoelektronici).

Veličina površina i međupovršina ključna je u nanomaterijalima. Smanjenjem veličine čestica raste omjer između broja atoma na površini i onih u masi (volumenu), pa nanočestice mogu biti mnogo reaktivnije i djelotvornije kao npr. katalizatori ili kao punila/ojačavala u kompozitnim materijalima.⁹

Istraživanja keramike, metala, koloida i polimera oduvijek su, zapravo, uključivala i nanorazinu tako da je ova tehnologija od velikog značaja i otvara brojne nove mogućnosti.⁹

U Tablici 1.1. dani su najčešći pojmovi koji uključuju riječ „nano“.⁶

Tablica 1.1. Najčešći pojmovi koji uključuju riječ „nano“⁶

Pojam	Definicija
Nanomaterijal	Obuhvaća pojmove nanoobjekta i nanostrukture.
Nanoobjekt	Materijal s jednom, dvije ili tri vanjske dimenzije na nanoskali, ili 1–100 nm koja se smatra nanoskalom.
Nanostruktura	Materijal s unutarnjom ili površinskom strukturom na nanoskali. Npr. nanoprah, nanokompozit, čvrste nanopjene, nanoporozni materijali i fluidne nanodisperzije.
Nanočestica	Fine čestice sa svim dimenzijama na nanoskali. Nanočestice su inženjerski dobivene, dok su ultrafine čestice dobivene slučajno.
Nanoploča	Nanoobjekt s jednom vanjskom dimenzijom na nanoskali.
Nanoštapić	Nanoobjekt sa dvije vanjske dimenzije na nanoskali.
Nanocjevčica	Šuplji nanoštapić s promjerom na nanoskali.
Nanovlakno	Vlakno s promjerom na nanoskali. Međutim, u skoro vrijeme nanovlakna se smatraju i ona s promjerima i do 1 mikrometar.
Nanokompozit	Multifazna nanostruktura s barem jednom od faza s dimenzijama na nanoskali.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. ANALIZA MORSKE VODE

Morska voda korištena za dobivanje magnezijeva oksida uzeta je na lokaciji Oceanografskog instituta u Splitu.

Za analizu morske vode na sadržaj magnezijeva oksida i kalcijeva oksida primjenjuje se kompleksometrijska metoda.

Slobodni CO₂ u morskoj vodi, kao i potpunost uklanjanja CO₂ nakon prolaska morske vode kroz desorpcijski toranj tijekom predobrade, određen je titracijom s natrijevim hidroksidom.

Sadržaj bora u morskoj vodi određen je metodom potencijometrijske titracije.

2.1.1. Određivanje kalcija u morskoj vodi

Potrebni reagensi:

- 0,05 mol dm⁻³ EDTA
- konc. trietanolamin
- 10%-tna otopina KOH
- kalcein indikator

Postupak rada:

U 5 cm³ morske vode doda se 5 kapi konc. trietanolamina (veže se R₂O₃; R = Al, Fe) i uključi magnetska miješalica. Otopina se razrijedi s 50-60 cm³ destilirane vode, a zatim zaluži s 10%-tnom otopinom KOH da se postigne pH = 12,00-13,00 i na kraju se doda malo kalcein indikatora. Titrira se s 0,05 mol dm⁻³ EDTA do prvog izrazitog prijelaza boje iz zeleno-žute u ružičastu.

Sadržaj kalcija u uzorku, izražen kao CaO, izračunava se na sljedeći način:

$$\text{CaO} = \frac{B \cdot 0,005 \cdot f \cdot r \cdot M(\text{CaO})}{1000}, \text{ g dm}^{-3} \quad (7)$$

gdje je:

B – cm³ 0,05 mol dm⁻³ EDTA utrošeni za titraciju CaO

f – faktor 0,05 mol dm⁻³ EDTA

r – razrijeđenje

M (CaO) – molarna masa CaO

Primjer proračuna:

B = 1,29 cm³ 0,05 mol dm⁻³ EDTA (srednja vrijednost tri mjerenja)

f = 1,0151

r = 200

M (CaO) = 56,08 g mol⁻¹

$$\text{CaO} = \frac{1,29 \cdot 0,005 \cdot 1,0151 \cdot 200 \cdot 56,08}{1000} = 0,7344 \text{ g dm}^{-3}$$

2.1.2. Određivanje magnezija u morskoj vodi

Potrebni reagensi:

- 0,05 mol dm⁻³ EDTA
- konc. trietanolamin
- pufer otopina (NH₄Cl + NH₄OH)
- metil-timol plavo indikator

Postupak rada:

U 5 cm³ morske vode doda se 5 kapi konc. trietanolamina (veže se R₂O₃ ; R = Al, Fe) i uključi magnetska miješalica. Otopina se razrijedi s 50-60 cm³ destilirane vode. Zatim se doda pufer otopina (NH₄Cl + NH₄OH) da se postigne pH = 10,00. Uz dodatak male količine metil-timol plavo indikatora otopina se titrira do prijelaza modre u prljavo-sivu boju. Pri kraju titracije treba raditi sasvim polagano uz intenzivno miješanje. Ovom metodom određuje se ukupni kalcij i magnezij u uzorku.

Sadržaj magnezija u uzorku, izražen kao MgO, izračunava se na sljedeći način:

$$\text{MgO} = \frac{(A-B) \cdot 0,005 \cdot f \cdot r \cdot M(\text{MgO})}{1000}, \text{ g dm}^{-3} \quad (8)$$

gdje je:

A – cm³ 0,05 mol dm⁻³ EDTA utrošeni kod titracije (CaO + MgO)

B – cm³ 0,05 mol dm⁻³ EDTA utrošeni za titraciju CaO

f – faktor 0,05 mol dm⁻³ EDTA

r – razrijeđenje

M (MgO) – molarna masa MgO

Primjer proračuna:

A = 6,94 cm³ 0,05 mol dm⁻³ EDTA (srednja vrijednost tri mjerenja)

B = 1,29 cm³ 0,05 mol dm⁻³ EDTA (srednja vrijednost tri mjerenja)

f = 1,0151

r = 200

M (MgO) = 40,32 g mol⁻¹

$$\text{MgO} = \frac{(6,94 - 1,29) \cdot 0,005 \cdot 1,0151 \cdot 200 \cdot 40,32}{1000} = 2,3125 \text{ g dm}^{-3}$$

2.1.3. Određivanje slobodnog CO₂ u morskoj vodi

Potrebni reagensi: – 0,05 mol dm⁻³ NaOH

– fenolftalein indikator

Postupak rada:

Otpipetira se 200 cm³ zakiseljene morske vode i stavi u tikvicu od 250 cm³ s brušenim čepom. Doda se 0,5 cm³ fenolftaleina i titrira s 0,05 mol dm⁻³ NaOH uz mućkanje do lagano ružičaste boje. Tijekom mućkanja tikvicu treba držati začepljenu. Sadržaj slobodnog CO₂ u morskoj vodi računa se na osnovi odnosa:

$$1,00 \text{ cm}^3 \text{ 0,05 mol dm}^{-3} \text{ NaOH} \sim 2,2 \text{ mg CO}_2 \quad (9)$$

Primjer proračuna:

Analiza morske vode prije propuhivanja komprimiranim zrakom:

Volumen 0,05 mol dm⁻³ NaOH = 1,45 cm³ (srednja vrijednost tri mjerenja)

$$1,00 \text{ cm}^3 \text{ } 0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH} \sim 2,2 \text{ mg CO}_2$$

$$\underline{1,45 \text{ cm}^3 \text{ } 0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH} \sim x \text{ mg CO}_2}$$

$$x = 3,19 \text{ mg CO}_2 / 200 \text{ cm}^3 \text{ morske vode} = 15,95 \text{ mg CO}_2 / \text{dm}^3 = 0,01595 \text{ g CO}_2 / \text{dm}^3$$

Analiza morske vode nakon propuhivanja komprimiranim zrakom:

Volumen $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ = $0,85 \text{ cm}^3$ (srednja vrijednost tri mjerenja)

$$1,00 \text{ cm}^3 \text{ } 0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH} \sim 2,2 \text{ mg CO}_2$$

$$\underline{0,85 \text{ cm}^3 \text{ } 0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH} \sim x \text{ mg CO}_2}$$

$$x = 1,87 \text{ mg CO}_2 / 200 \text{ cm}^3 \text{ morske vode} = 9,35 \text{ mg CO}_2 / \text{dm}^3 = 0,00935 \text{ g CO}_2 / \text{dm}^3$$

Smanjenje količine CO_2 u morskoj vodi:

$$15,95 - 9,35 = 6,6 \text{ mg CO}_2 / \text{dm}^3 \text{ morske vode} = 0,0066 \text{ g CO}_2 / \text{dm}^3 \text{ morske vode}$$

2.1.4. Određivanje bora u morskoj vodi

Određivanje bora u morskoj vodi vrši se metodom potenciometrijske titracije. Praćenje promjene pH vrijednosti tijekom titracije vrši se na pH-metru (tip SevenCompact™ S220) uz korištenje kombinirane elektrode. Koeficijent varijacije ove metode¹⁰ je $\pm 1\%$.

Potrebni reagensi: – $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

– $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$

– $0,0231 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$

– D (-) manitol (manit) p.a.

Postupak rada :

U čašu od 600 cm^3 otpipetira se 100 cm^3 morske vode i doda 100 cm^3 destilirane vode.

Otopina se zakiseli s $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ do volumena 250 cm^3 (višak $0,5\text{--}1 \text{ cm}^3$).

Uzorak se zakuha da se ukolni CO_2 (dok se volumen ne smanji do 200 cm^3), a zatim se uzorak pokrije poklopcem da se spriječi utjecaj atmosferskog CO_2 . Hlađenje do sobne temperature vrši se pomoću vodene kupelji. Tijekom titracije otopina se miješa na magnetskoj miješalici. Otopinu je potrebno neutralizirati do $\text{pH} = 5,00$ dodatkom $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$, a potom do $\text{pH} = 7,00$ dodatkom $0,0231 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$. Ukoliko se

dodatkom lužine prijeđe vrijednost $\text{pH} = 7,00$, tada se dodatkom HCl (1:1) vrijednost snižava na $\text{pH} \leq 7,00$. U početnoj točki titracije ($\text{pH} = 7,00$) doda se 5,0 g ($\pm 0,1$ g) manitola. Nastavlja se titrirati s $0,0231 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH dok se ponovo ne postigne početna točka titracije.

Bilježi se broj cm^3 standardne otopine lužine, nakon dodatka manitola u početnoj točki titracije.

Na isti način vrši se određivanje slijepe probe, koristeći 100 cm^3 destilirane vode umjesto uzorka. Utrošak $0,0231 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH kod titracije slijepe probe je $0,0 \text{ cm}^3$.

Sadržaj bora u uzorku, izražen u mg dm^{-3} morske vode, određuje se prema izrazu:

$$B = \frac{(A - C) \cdot 0,0231 \cdot f \cdot M(B)}{100}, \text{ mg dm}^{-3} \quad (10)$$

gdje je:

A – cm^3 $0,0231 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH utrošeni za titraciju bora u uzorku

C – cm^3 $0,0231 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH utrošeni za titraciju slijepe probe

f – faktor $0,0231 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH

$M(B)$ – molarna masa bora ($10,82 \text{ g mol}^{-1}$)

a – cm^3 uzorka (morska voda)

Primjer proračuna:

$A = 1,717 \text{ cm}^3$ $0,0231 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH (srednja vrijednost tri mjerenja)

$f = 1,0909$

$M(B) = 10,82 \text{ g mol}^{-1}$

$a = 100 \text{ cm}^3$ morske vode

$$B = \frac{1,717 \cdot 0,0231 \cdot 1,0909 \cdot 10,82 \cdot 1000}{100} = 4,68 \text{ mg dm}^{-3} = 4,68 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$$

2.1.4.1. Princip rada pH-metra SevenCompact™ S220



Slika 2.1. Shematski prikaz pH-metra SevenCompact™ S220

Kalibracija instrumenta:

- uključiti instrument pritiskom na **On/Off**
- uroniti elektrodu u pufer otopinu 1 i na pokazivaču pritisnuti oznaku **Cal**
- kad se vrijednost stabilizira isprati elektrodu destiliranom vodom
- uroniti elektrodu u pufer otopinu 2 i na pokazivaču pritisnuti oznaku **Cal**
- nakon što se vrijednost stabilizira na pokazivaču pritisnuti oznaku **End**, a zatim **Save**.

Na taj način izvršena je kalibracija instrumenta.

Za određivanje pH nepoznate otopine uroniti elektrodu u otopinu i pritisnuti oznaku **Read**, nakon što se vrijednost ustali očitati pH.

Postignuti rezultati ispitivanja sastava morske vode uzete s lokacije Oceanografskog instituta prikazani su u tablici 2.1.

TABLICA 2.1. Kemijski sastav morske vode

Komponenta	CaO	MgO	CO ₂	B
$\gamma / \text{g dm}^{-3}$	0,7344	2,3125	0,016	$4,68 \cdot 10^{-3}$

2.2. DOBIVANJE MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE DOLOMITNIM VAPNOM

2.2.1. Izvedba eksperimenta

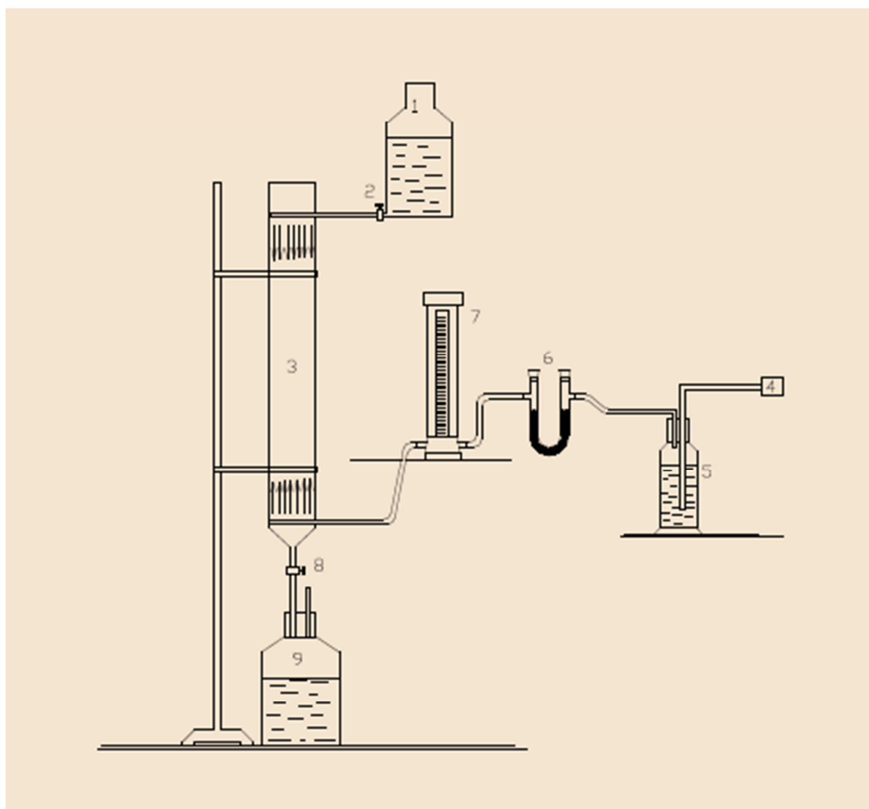
2.2.1.1. Predobrada morske vode

Nakon analize morske vode na kalcij i magnezij (prema postupku 2.1.1.), obavlja se predobrada morske vode zakiseljavanjem sulfatnom kiselinom do $\text{pH} = 3,8-4,0$. Promjena pH morske vode prati se na pH-metru (tip SevenCompactTM S220).

Da se odstrani CO₂ koji ostaje otopljen u morskoj vodi, zakiseljena morska voda provodi se kroz desorpcijski toranj u protustruji s komprimiranim zrakom. Aparatura za desorpciju CO₂ iz morske vode prikazana je na slici 2.2.

U posudi (1) nalazi se zakiseljena morska voda ($\text{pH} = 3,8-4,0$). Pomoću pipca (2) regulira se protok morske vode u desorpcijski toranj (3). Toranj je ispunjen Raschingovim prstenima kako bi se povećala reakcijska površina tornja. Iz pumpe (4) protustrujno morskoj vodi, dolazi inertni plin (zrak). Zrak prolazi kroz ispiralicu (5) s 10%-tnom KOH. KOH apsorbira CO₂ iz zraka. Zrak dalje prolazi kroz U-cijev (6) ispunjenu pamukom kako bi se odstranile eventualne kapljice KOH nošene zrakom iz ispiralice. Ovo je neophodno da se spriječi prijevremeno taloženje magnezijeva hidroksida u desorpcijskom tornju. Protok zraka mjeri se rotametrom (7). Nakon prolaza kroz rotametar zrak ulazi u desorpcijski toranj. U desorpcijskom tornju struja zraka raspršuje kapljice morske vode, odnosi CO₂ u atmosferu, dok morska voda oslobođena od CO₂ preko pipca (8) otječe u posudu (9). Stupanj desorpcije CO₂

podešava se uspostavljanjem odgovarajućeg protoka zraka na rotametr (7) i regulacijom protoka morske vode pomoću pipca (2).

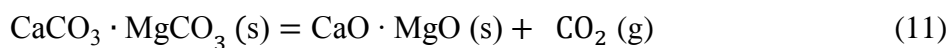


Slika 2.2. Shematski prikaz aparature za desorpciju CO₂ iz morske vode, 1 – posuda napunjena zakiseljenom morskom vodom, 2 – pipac, 3 – desorpcijski toranj, 4 – crpka, 5 – ispiralica, 6 – U-cijev, 7 – rotametar, 8 – pipac, 9 – posuda s obrađenom morskom vodom

Protok komprimiranog zraka iznosio je $Q = 120 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, a protok morske vode $Q = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (odnosno $6 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$). Potpunost uklanjanja CO₂ ispituje se titracijom s NaOH (vidi postupak 2.1.3.).

2.2.1.2 Priprema dolomitnog vapna za taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode

Prije reakcije taloženja obavlja se kalcinacija dolomita prema reakciji:



Proces kalcinacije potrebno je voditi tako da dođe do potpunog raspada karbonata prema reakciji (11), ali ne i do prepečenosti. Nedovoljno kalciniran ili pak pretjerano kalciniran dolomit ulazi u talog magnezijeva hidroksida kao onečišćenje. Osim toga, nepravilno kalciniran dolomit pokazuje znatno slabiju reaktivnost.

Ispitivanja su pokazala da se povoljni rezultati postižu žarenjem do konstantne mase pri temperaturi 950 °C (oko 5 sati).

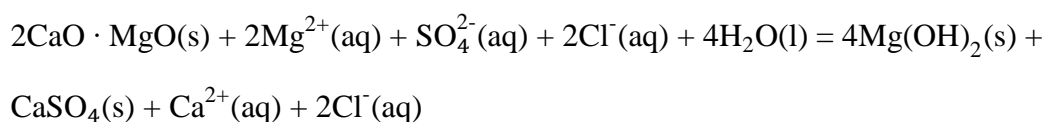
Kemijska analiza kalciniranog dolomita prikazana je u tablici 2.2.

TABLICA 2.2. Kemijska analiza dolomitnog vapna

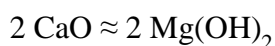
Sastojak	Maseni udjel mas. %
MgO	40,69
CaO	59,03
SiO ₂	0,1083
Fe ₂ O ₃	0,0705
Al ₂ O ₃	0,0925

2.2.1.3. Izračunavanje mase dolomitnog vapna potrebne za taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode

Proces taloženja magnezijeva hidroksida u morskoj vodi dolomitnim vapnom može se prikazati jednadžbom (4), tj.:



Kako magnezijev oksid iz dolomitnog vapna ne sudjeluje u reakciji taloženja slijedi da je:



odnosno da je:



Koristeći se ovom relacijom može se iz poznatih kemijskih analiza morske vode i dolomitnog vapna izračunati masa taložnog reagensa potrebnog za taloženje magnezijeva hidroksida iz 2 dm^3 morske vode.

Primjer proračuna:

Morska voda u kojoj se taložio magnezijev hidroksid imala je ovu masenu koncentraciju s obzirom na magnezijev oksid:

$$\text{MgO} = 2,3125 \text{ g dm}^{-3}.$$

Sastav žarenog dolomita s obzirom na kalcijev oksid iznosio je:

$$\text{CaO} = 59,03 \text{ mas. \%}$$

Dakle, u 100 g žarenog dolomita ima 59,03 g CaO.

$$\text{CaO iz dolomita} \approx \text{MgO iz morske vode}$$

$$56,08 \approx 40,32$$

$$x \approx 2,3125$$

$$x = 3,2164 \text{ g CaO je potrebno za taloženje MgO iz } 1 \text{ dm}^3 \text{ morske vode}$$

$$1 \text{ g žarenog dolomita} \approx 0,5903 \text{ g CaO}$$

$$x \approx 3,2164$$

$$x = 5,4488 \text{ g dolomitnog vapna je potrebno za } 100 \% \text{-tno taloženje MgO u } 1 \text{ dm}^3 \text{ morske vode}$$

Za 100%-tno taloženje u volumenu od 1 dm^3 morske vode potrebno je izvagati 5,4488 g dolomita.

Odgovarajuću masu, m, dolomitnog vapna potrebnu za nestehiometrijsko, 80%-tno taloženje magnezijeva hidroksida u volumenu od 2 dm^3 morske vode dobit će se ako masu dolomitnog vapna potrebnu za 100%-tno taloženje (stehiometrijsko taloženje) pomnožimo s odgovarajućim koeficijentom.

Za 80%-tno taloženje, iz 2 dm^3 morske vode, potrebna masa dolomitnog vapna iznosi:

$$m = 5,4488 \cdot 0,8 \cdot 2 = 8,7181 \text{ g}$$

2.2.1.4. Reakcijsko taloženje magnezijeva hidroksida iz morske vode dolomitnim vapnom

Reakcijsko taloženje magnezijeva hidroksida u predobrađenoj morskoj vodi obavlja se s 80%-tnom količinom dolomitnog vapna kao taložnog sredstva uz optimalni dodatak flokulanta 818A, u svrhu poboljšanja brzine sedimentacije nastalog magnezijeva hidroksida.

Postupak rada je sljedeći:

U čašu od 2 dm³ doda se prethodno obrađena morska voda (volumen izmjeriti odmjernom tikvicom). Uključi se magnetska miješalica i prička do pojave "vira".

Zatim se u "vir" doda izvagana količina dolomitnog vapna u prahu i suspenzija se miješa na magnetskoj miješalici 30 minuta.

Dva puta tijekom reakcije (u 10-oj i 20-oj min.) prekida se rad miješalice i suspenzija promiješa staklenim štapićem tako da se krupnije čestice neizreagiranog reagensa koncentriraju na središnjem dijelu dna čaše. Krupnija zrna se razbiju štapićem, a zatim se miješalica ponovo uključi.

U 30-oj minuti u "vir" se doda određena količina flokulanta 818A. Optimalna količina 818A flokulanta za 80 %-tno taloženje¹¹ iz 2 dm³ morske vode iznosi 6,8 cm³. Miješalica se isključi i ponovo uključi do pojave "vira". Kad se pojavi "vir" miješalica se isključi, a suspenzija se ostavi da sedimentira.

Masa magnezijeva hidroksida koja se dodatkom 8,7181 g dolomitnog vapna (za 80%-tno taloženje) taloži može se izračunati na sljedeći način:

Ova masa dolomitnog vapna sadrži:

$$8,7181 \cdot 0,5903 = 5,1463 \text{ g CaO}$$

$$8,7181 \cdot 0,4069 = 3,5474 \text{ g MgO}$$

$$\text{CaO iz dolomita} \approx \text{MgO iz morske vode}$$

$$56,08 \approx 40,32$$

$$x \approx 5,1463$$

$$x = 3,7001 \text{ g MgO}$$

Dakle, CaO iz ovog uzorka dolomitnog vapna može istaložiti 3,7001 g MgO iz 2 dm³ morske vode.

Ukupno MgO = MgO istaložen iz morske vode + MgO iz dolomitnog vapna

Ukupno MgO = 3,7001 + 3,5474 = 7,2475 g



$$40,32 \approx 58,32$$

$$x \approx 7,2475$$

$$x = 10,4829 \text{ g Mg(OH)}_2$$

Dakle, masa taloga magnezijeva hidroksida koji sedimentira pri 80%-tnom taloženju iz 2 dm³ morske vode iznosi 10,4829 g.

2.2.1.5. Dobivanje nanočestica taloga magnezijeva hidroksida

Nakon sedimentacije taloga magnezijeva hidroksida vrši se dekantacija i talog magnezijeva hidroksida 5 puta ispiri destiliranom vodom.

U cilju dobivanja nanočestica, nakon faze dekantiranja talog magnezijeva hidroksida odvodi se na ultrazvučno razbijanje čestica, tj. u posudu s talogom se uroni ultrazvučna sonda. Ultrazvučno razbijanje traje jedan sat uz amplitudu od 50%.

Snaga uređaja je 96 W. Za ultrazvučno razbijanje čestica korišten je uređaj HIELSCHER UP400St.

U svrhu izdvajanja taloga vrši se centrifugiranje na uređaju TEHTNICA LC-320 pri brzini od 3000 okr./min u trajanju 5 min.

Radi usporedbe pripremljen je i uzorak taloga magnezijeva hidroksida bez upotrebe ultrazvuka. Uzorci se nakon dekantacije i ispiranja 5 puta destiliranom vodom, centrifugiraju da se odstrani kapljevita faza. Talozi se prenose na satna stakalca i suše u sušioniku pri 105 °C, a zatim se usitne mljevenjem u mikro mlinu ("pulverisette 0" – njemačke tvrtke Fritsch).

U radu su, dakle, pripremljena dva uzorka magnezijeva hidroksida:

- Uzorak 1 – uz upotrebu ultrazvučnog generatora
- Uzorak 2 – bez upotrebe ultrazvučnog generatora

2.3. KARAKTERIZACIJA PRAHA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA

2.3.1. Određivanje kemijskog sastava praha

Uzorci magnezijeva hidroksida žareni su pri 950 °C u trajanju 5 sati te im je određen kemijski sastav s obzirom na MgO, CaO, sadržaj bora kao i gubitak žarenja.

Prikazani rezultati predstavljaju prosjek većeg broja mjerenja.

Gubitak žarenja ispitivanih uzoraka iznosio je 32,44 mas. %.

Dobiveni MgO imao je sljedeći kemijski sastav:

MgO = 96,62 mas. %; CaO = 3,07 mas. %; B = 0,0829 mas. %

Koristeći navedene podatke izračunat je kemijski sastav magnezijeva hidroksida dobivenog (80%-tnim taloženjem) iz morske vode. Rezultati su prikazani u tablici 2.3.

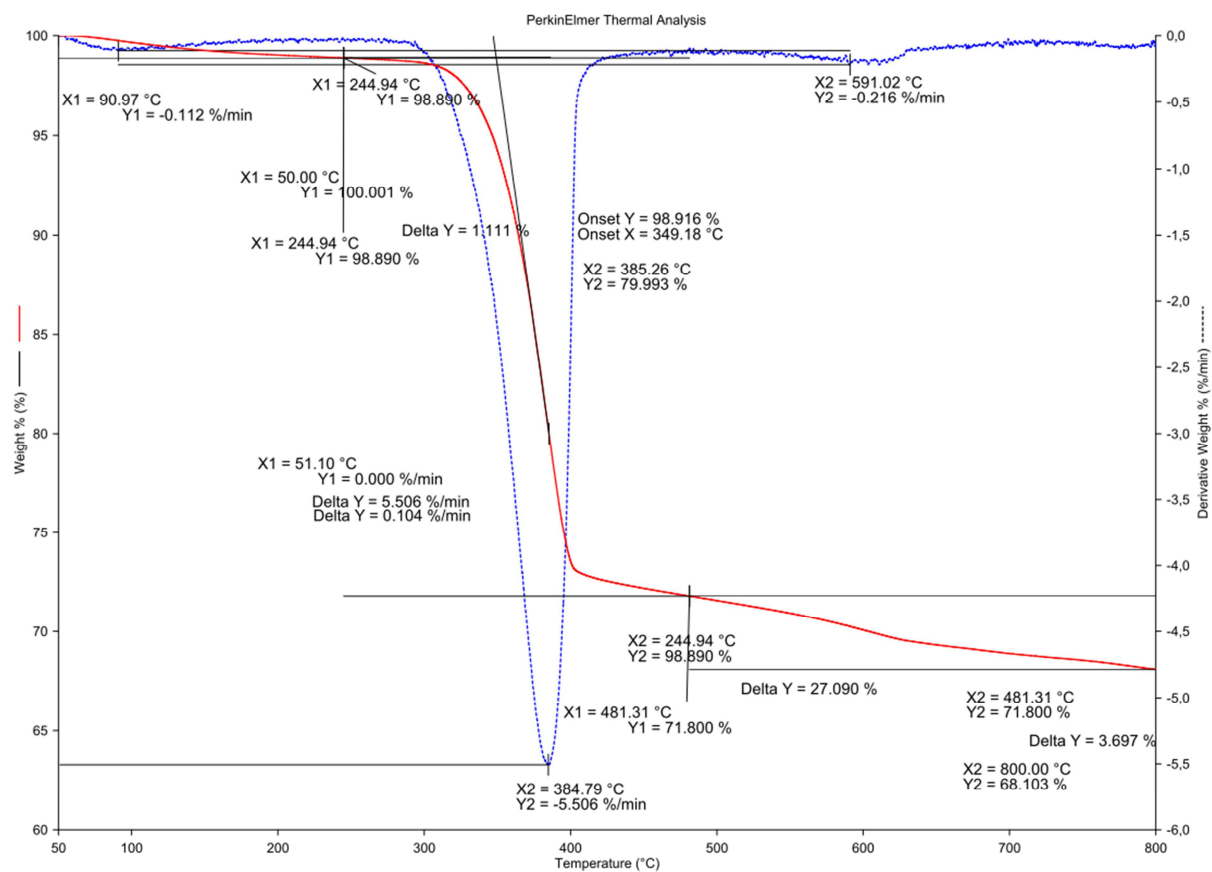
TABLICA 2.3. Kemijski sastav magnezijeva hidroksida (80%-tno taloženje) iz morske vode

Sastojak	CaO	MgO	B	g.ž.
mas. %	2,07	65,28	0,0560	32,44

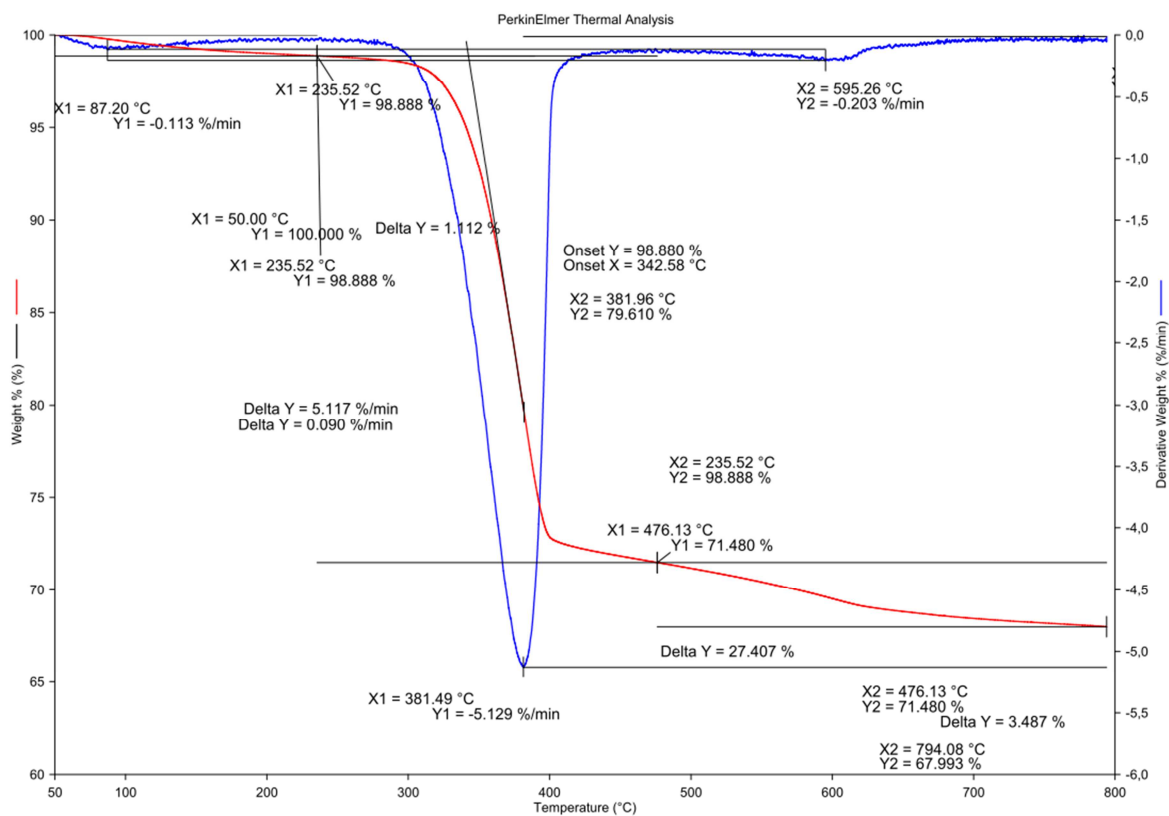
2.3.2. TG/DTG analiza praha magnezijeva hidroksida

Toplinska razgradnja vrši se radi bolje karakterizacije istraživanih uzoraka magnezijeva hidroksida.

TG/DTG mjerenja izvršena su korištenjem termogravimetra Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD) u struji dušika ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) u dinamičkim uvjetima. Masa uzoraka bila je $(10 \pm 0,5)$ mg. Dinamička termogravimetrijska analiza provedena je u temperaturnom području (50-800) °C pri zagrijavanju 10 °C min^{-1} . Rezultati su prikazani na slikama 2.3. i 2.4.



Slika 2.3. TG/DTG analiza uzoraka magnezijeva hidroksida bez primjene ultrazvuka.



Slika 2.4. TG/DTG analiza uzoraka magnezijeva hidroksida uz primjenu ultrazvuka.

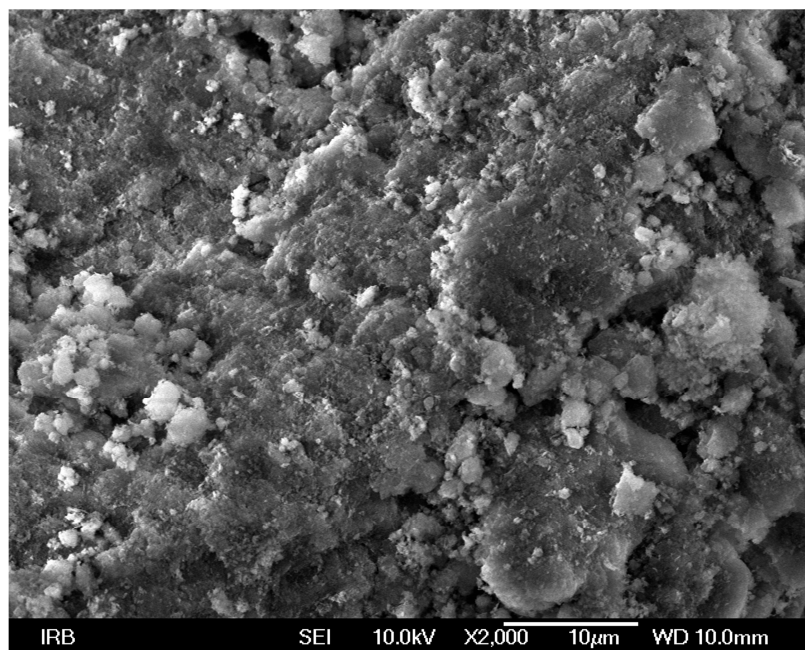
2.3.3. SEM analiza praha magnezijeva hidroksida

Mikrostruktura uzoraka magnezijeva hidroksida promatrana je pretražnim elektronskim mikroskopom (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) tipa JEOL JSM-7000F, optičke rezolucije 1,2 nm. Uzorci su snimljeni u Laboratoriju za sintezu novih materijala na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu.

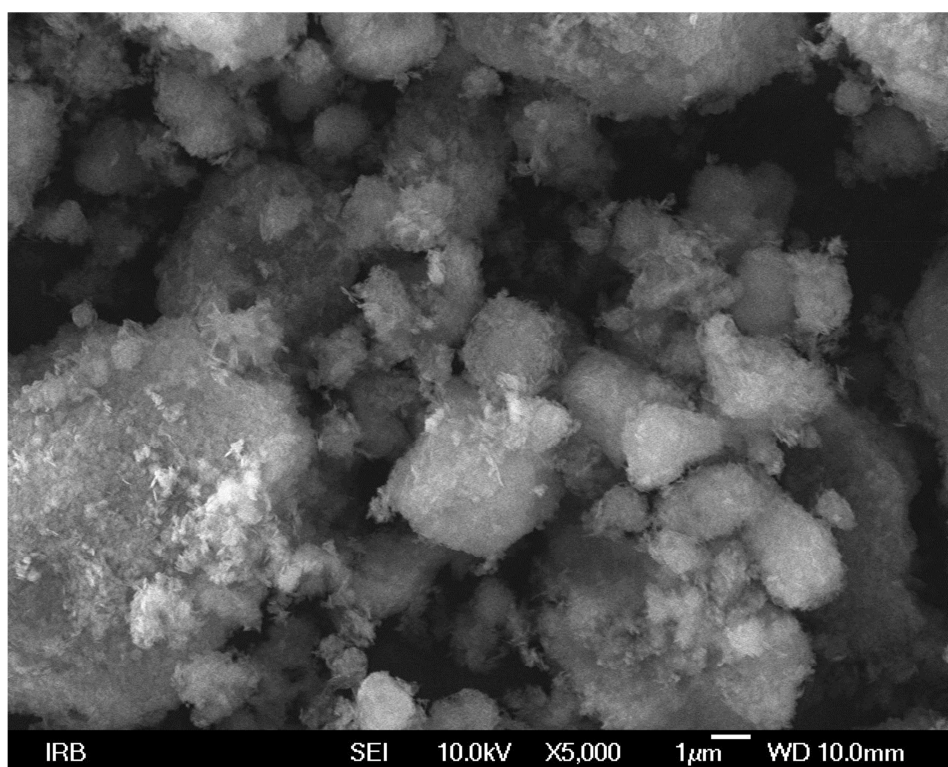
Ispitivanja se u pretražnom elektronskom mikroskopu odvijaju u vakuumskoj komori pri tlaku $10^{-4} - 10^{-6}$ mbar. SEM uređaj je elektronski uređaj u kojem se s elektronskom puškom (W-katoda, 30-60 kV) proizvode elektroni koji se sakupljaju pomoću elektromagnetskih leća u određeni snop promjera 5-10 nm.

Dobiveni SEM snimci za uzorke magnezijeva hidroksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez primjene ultrazvuka, prikazani su na slikama 2.5.do 2.7.

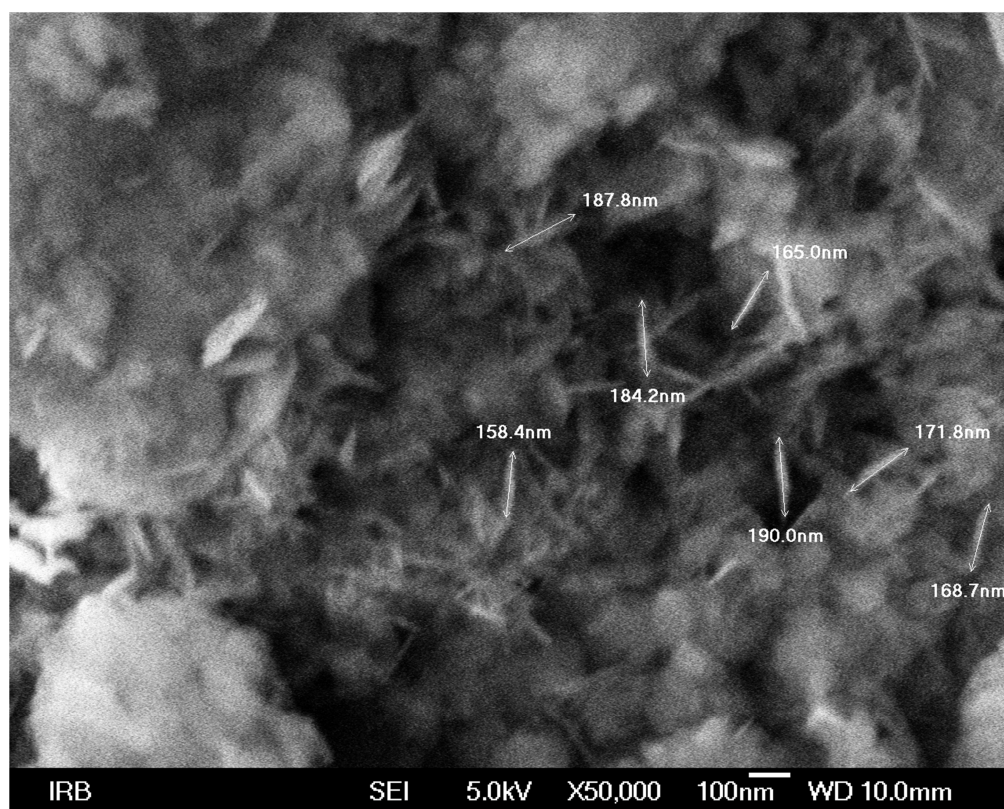
Dobiveni SEM snimci za uzorke magnezijeva hidroksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode uz primjenu ultrazvuka, prikazani su na slikama 2.8.do 2.10.



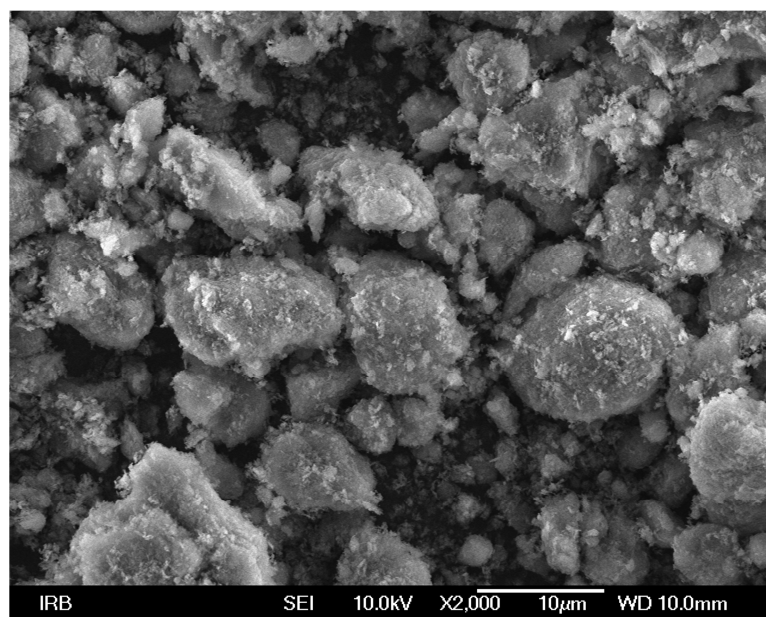
Slika 2.5. SEM snimka uzorka magnezijeva hidroksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez primjene ultrazvuka, povećanje 2000 x.



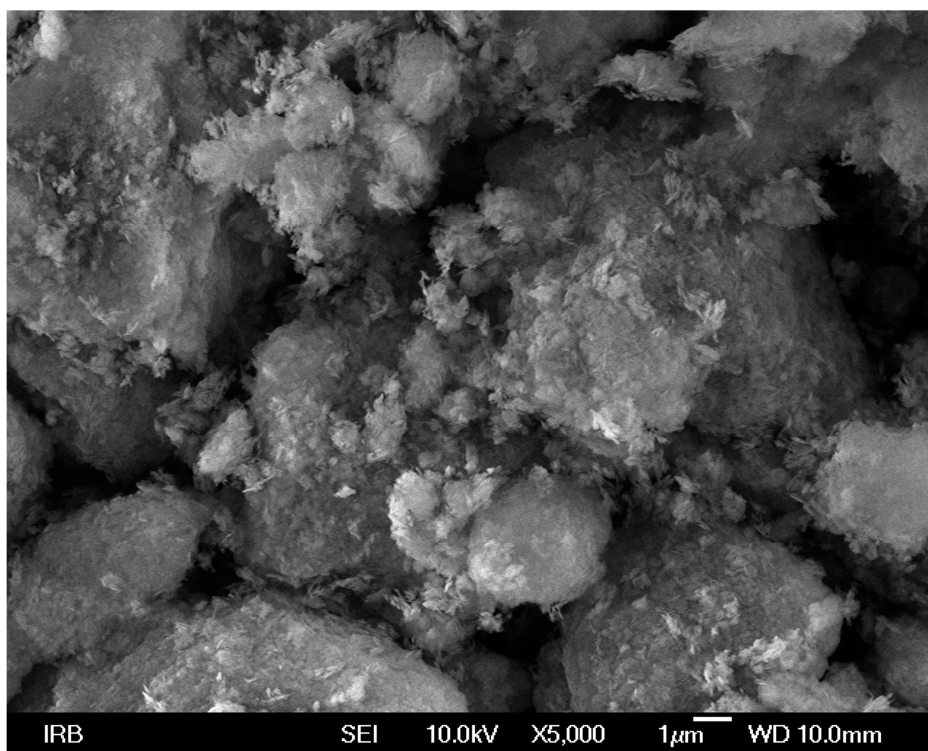
Slika 2.6. SEM snimka uzorka magnezijeva hidroksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez primjene ultrazvuka, povećanje 5000 x.



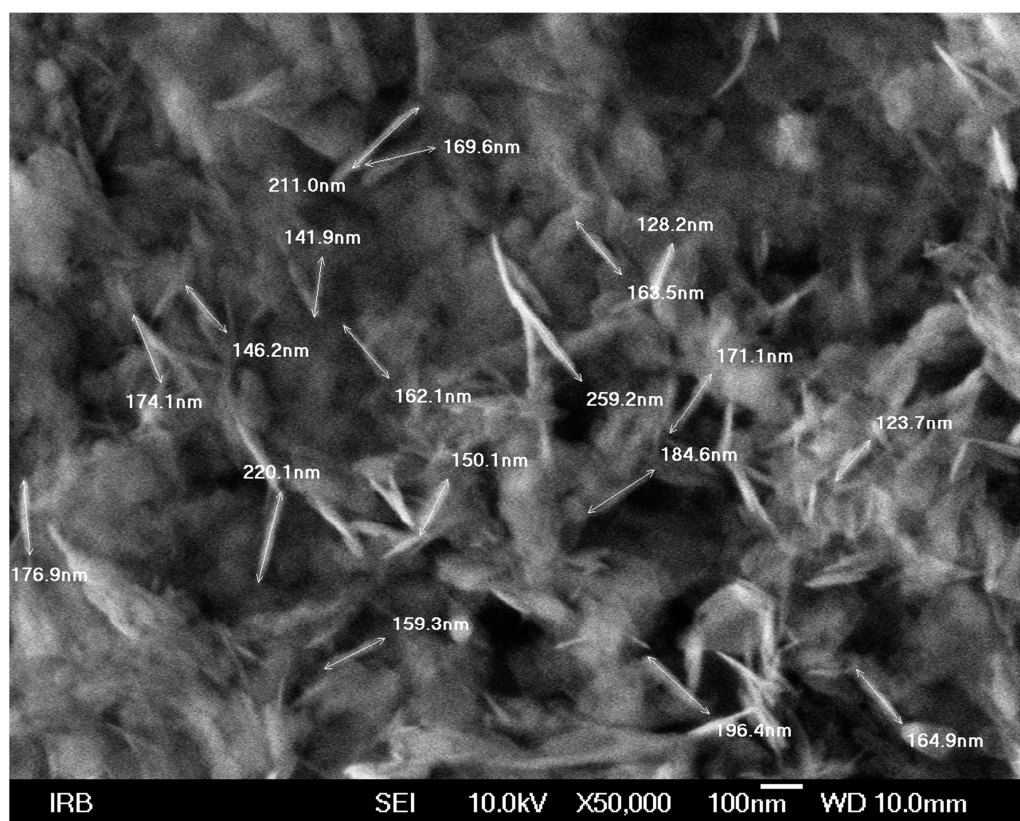
Slika 2.7. SEM snimka uzorka magnezijeva hidroksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez primjene ultrazvuka, povećanje 50 000 x.



Slika 2.8. SEM snimka uzorka magnezijeva hidroksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode uz primjenu ultrazvuka (amplituda 50% / 60 min), povećanje 2000 x.



Slika 2.9. SEM snimka uzorka magnezijeva hidroksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode uz primjenu ultrazvuka (amplituda 50% / 60 min), povećanje 5000 x.



Slika 2.10. SEM snimka uzorka magnezijeva hidroksida (80% tno taloženje) dobivenog iz morske vode uz primjenu ultrazvuka (amplituda 50% / 60 min), povećanje 50 000 x.

3. RASPRAVA

Istraživanja u ovom završnom radu provedena su s ciljem dobivanja magnezijeva hidroksida veličine čestica nanometara.

Magnezijev hidroksid dobiven je iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja uz dodatak 80% od stehiometrijski potrebne količine dolomitnog vapna kao taložnog sredstva. Talog je ispiran 5 puta destiliranom vodom u postupku dekantacije u svrhu uklanjanja neizreagiranih dolomitnog vapna i topljivih natrijevih i kalcijevih soli te adsorbiranog bora.

Da bi se dobile nanočestice taloga magnezijeva hidroksida, primijenjen je ultrazvuk (HIELSCHER UP 400St) visokog intenziteta, u trajanju 1 h, uz amplitudu 50% i snagu 96 W.

Talog magnezijeva hidroksida nakon primjene ultrazvuka se centrifugira i suši u sušioniku pri 105 °C u trajanju 5 h.

Radi usporedbe pripremljen je i uzorak magnezijeva hidroksida bez upotrebe ultrazvuka.

Oba taloga magnezijeva hidroksida se zatim usitne mljevenjem u mikro mlinu ("pulverisette 0" – njemačke tvrtke Fritsch).

Dobiveni uzorci magnezijeva hidroksida karakterizirani su s TG/DTG i SEM analizom. TG/DTG analiza provedena je sa svrhom da se ispita toplinska stabilnost pripremljenih čestica magnezijeva hidroksida. Rezultati su prikazani na slici 2.3. za uzorke magnezijeva hidroksida bez primjene ultrazvuka, a na slici 2.4. za uzorke uz primjenu ultrazvuka. Iz slike 2.3. je vidljivo da kod uzorka magnezijeva hidroksida bez upotrebe ultrazvuka gubitak mase započinje pri 244,94 °C i završava pri 481,31 °C, te da iznosi 27,090%, što je neznatno niže od teorijskog gubitka mase koji iznosi 30,89%.

Iz slike 2.4. za uzorke magnezijeva hidroksida uz upotrebu ultrazvuka uočljivo je da se temperaturni interval pomiče prema nešto nižim vrijednostima, tj. da gubitak mase započinje pri neznatno nižoj temperaturi 235,52 °C i završava pri 476,13 °C, te iznosi 27,407%. Kod oba uzorka gubitak mase je približno isti, te se na osnovu provedene TG/DTG analize može zaključiti da je proces kalcinacije ili toplinski raspad magnezijeva hidroksida u struji dušika (20 cm³ min⁻¹) u dinamičkim uvjetima potpun.

Rezultati TG/DTG analize u skladu su sa sastavom magnezijeva hidroksida dobivenog kemijskom analizom (Tablica 2.3.).

Ispitivanja SEM analizom ukazuju da kod oba uzorka magnezijeva hidroksida dolazi do nastanka aglomerata (veličine μm), kako je prikazano na slikama 2.5. i 2.6. za uzorak magnezijeva oksida bez primjene ultrazvuka, a na slikama 2.8. i 2.9. za uzorak magnezijeva hidroksida uz primjenu ultrazvuka. Analizirajući aglomerate uočljivo je da su čestice magnezijeva hidroksida koje formiraju aglomerate približno istih dimenzija za oba uzorka u rasponu od 130 do 250 nm kao što je prikazano na slikama 2.7. i 2.10.

4. ZAKLJUČCI

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Rezultati TG/DTG analize ukazuju da je proces kalcinacije ili toplinski raspad magnezijeva hidoksida u struji dušika ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) u dinamičkim uvjetima potpun i gubitak mase je približno isti za uzorke magnezijeva hidoksida (80%-tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez i uz primjenu ultrazvuka.
- Karakterizacija uzoraka magnezijeva hidoksida (80%-tno taloženje) dobivenog iz morske vode bez i uz primjenu ultrazvuka SEM analizom ukazuje na nastanak aglomerata (veličine μm) u kojima se nalaze čestice magnezijeva hidoksida veličine od 130-250 nm.

5. LITERATURA

1. V. *Martinac*, Magnezijev oksid iz morske vode, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
2. N. *Heasman*, New developments in seawater magnesia, Gas wärme International, **28** (1979) 392-397.
3. M. A. *Shand*, The Chemistry and Technology of Magnesia, Wiley, New York, 2006.
4. O. V. *Bonney*, Recovery of magnesium as magnesium hydroxide from seawater, US Pat. 43 149 85 (to Amstar Corporation, New York), 9. Feb. 1982, Chem. Abstr. **96** (1982) 125549.
5. N. *Petric*, B. *Petric*, V. *Martinac*, Examination of boron content and properties of magnesium oxide obtained from seawater, J. Chem. Tech. Biotechnol., **52** (1991) 519-526.
6. B. *Mijović*, Nano – mnoštvo rizika i koristi, Sigurnost, **57** (3) (2015) 205-209.
7. R. *Booker*, E. *Boysen*, Nanotechnology for dummies, Wiley, Indianapolis, Indiana, 2005.
8. S. *Kurajica*, S. *Lučić Blagojević*, Uvod u nanotehnologiju, HDKI, Zagreb, 2017., str. 241-244.
9. M. *Ivanković*, Nanomaterijali i nanoproizvodi – mogućnosti i rizici, Polimeri, **32** (1) (2011) 23-28.
10. F. *Culkin*, The major constituents of seawater, in: Chemical Oceanography, Eds. J. P. Riley, G. Skirrow, Vol. 1., Academic Press, London, 1975., str.136-151.
11. N. *Petric*, V. *Martinac*, M. *Labor*, O. *Jurin*, Effect of 818A and 827N flocculants on seawater magnesia process, Kovine Zlitine Tehnologije, **33** (1999) 473-478.